

|  |           |  |
|--|-----------|--|
| <b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b><br><b>C03B 5/225, 5/235, 5/20</b> | <b>A1</b> | <b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 99/35099</b>       |
|  |           | <b>(43) Date de publication internationale:</b> 15 juillet 1999 (15.07.99) |

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                           |    |   |    |  |    |                       |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie                   | ES | Espagne                                       | LS | Lesotho                                  | SI | Slovénie              |
| AM | Arménie                   | FI | Finlande                                      | LT | Lituanie                                 | SK | Slovaquie             |
| AT | Autriche                  | FR | France  | LU | Luxembourg                               | SN | Sénégal               |
| AU | Australie                 | GA | Gabon   | LV | Lettonie                                 | SZ | Swaziland             |
| AZ | Azerbaïdjan               | GB | Royaume-Uni                                   | MC | Monaco                                   | TD | Tchad                 |
| BA | Bosnie-Herzégovine        | GE | Géorgie                                       | MD | République de Moldova                    | TG | Togo                  |
| BB | Barbade                   | GH | Ghana   | MG | Madagascar                               | TJ | Tadjikistan           |
| BE | Belgique                  | GN | Guinée  | MK | Ex-République yougoslave<br>de Macédoine | TM | Turkménistan          |
| BF | Burkina Faso              | GR | Grèce   | ML | Mali                                     | TR | Turquie               |
| BG | Bulgarie                  | HU | Hongrie                                       | MN | Mongolie                                 | TT | Trinité-et-Tobago     |
| BJ | Bénin                     | IE | Irlande                                       | MR | Mauritanie                               | UA | Ukraine               |
| BR | Brésil                    | IL | Israël  | MW | Malawi                                   | UG | Ouganda               |
| BY | Bélarus                   | IS | Islande                                       | MX | Mexique                                  | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada                    | IT | Italie  | NE | Niger                                    | UZ | Ouzbékistan           |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon   | NL | Pays-Bas                                 | VN | Viet Nam              |
| CG | Congo                     | KE | Kenya   | NO | Norvège                                  | YU | Yougoslavie           |
| CH | Suisse                    | KG | Kirghizistan                                  | NZ | Nouvelle-Zélande                         | ZW | Zimbabwe              |
| CI | Côte d'Ivoire             | KP | République populaire<br>démocratique de Corée | PL | Pologne                                  |    |                       |
| CM | Cameroun                  | KR | République de Corée                           | PT | Portugal                                 |    |                       |
| CN | Chine                     | KZ | Kazakstan                                     | RO | Roumanie                                 |    |                       |
| CU | Cuba                      | LC | Sainte-Lucie                                  | RU | Fédération de Russie                     |    |                       |
| CZ | République tchèque        | LI | Liechtenstein                                 | SD | Soudan                                   |    |                       |
| DE | Allemagne                 | LK | Sri Lanka                                     | SE | Suède                                    |    |                       |
| DK | Danemark                  | LR | Libéria                                       | SG | Singapour                                |    |                       |
| EE | Estonie                   |    |   |    |  |    |                       |

5

## PROCÉDE ET DISPOSITIF DE FUSION ET D'AFFINAGE DE MATIERES VITRIFIABLES

10

L'invention concerne un procédé de fusion et d'affinage de matières vitrifiables en vue d'alimenter en verre fondu en continu des installations de formage du verre.

15 Sont plus particulièrement visées les installations de formage de verre plat comme les installations float ou de laminage, mais aussi les installations de formage de verre creux du type bouteille, flacon, de fibres de verre du type laine minérale d'isolation thermique ou phonique ou encore de fils de verre textile dits de renforcement.

20 Beaucoup de travaux de recherche ont porté sur ces procédés comportant schématiquement une première étape de fusion, suivie d'un affinage destiné à conditionner thermiquement et chimiquement le verre fondu, à en supprimer les infondus, les bulles, toute cause de défauts apparaissant après formage.

25 Dans le domaine de la fusion, on a ainsi cherché, par exemple, à accélérer la fusion, ou à en améliorer le rendement énergétique. On peut ainsi citer le procédé consistant à échauffer rapidement, de manière homogène et contrôlée les matières vitrifiables, en opérant un intense brassage mécanique permettant de mettre intimement en contact les matières vitrifiables encore solides avec la phase déjà liquide. Ce procédé est notamment détaillé dans les brevets FR-2 423 452, FR-2 281 902, FR-2 340 911, FR-2 551 746, et utilise généralement des moyens  
30 de chauffage électriques du type électrodes immergées.

Un autre type de procédé de fusion a été développé, par exemple du type de ceux décrits dans les brevets US-3 627 504, US-3 260 587 ou US-4 539 034, consistant à utiliser comme moyens de chauffage des brûleurs immergés, c'est-à-

dire des brûleurs alimentés en gaz et en air, généralement disposés de manière à affleurer au niveau de la sole de façon à ce que la flamme se développe au sein même de la masse des matières vitrifiables en cours de liquéfaction.

5 Dans un cas comme dans l'autre, si l'on parvient effectivement à diminuer très significativement le temps de séjour des matières vitrifiables dans la chambre de fusion, à augmenter considérablement le rendement de production par rapport à des fusions « classiques », en revanche, le verre en fusion se présente sous forme d'une mousse qu'il est délicat d'affiner : il est notamment difficile de garantir la même qualité au verre final, notamment optique.

10 Des recherches ont également été faites dans le domaine de l'affinage. Ainsi, il est par exemple connu du brevet EP-775 671 et du brevet US-4 919 697 d'opérer au moins une partie de l'affinage sous pression réduite, ce qui a permis par exemple l'obtention de verres très pauvres en sulfates, à fort rédox. Cependant, un tel affinage provoque un moussage intense, qui peut être délicat à  
15 contrôler et éliminer.

L'invention a alors pour but l'amélioration de procédés de fusion et d'affinage, visant notamment à utiliser des installations plus compactes et/ou à être plus souples de fonctionnement, et/ou de plus grand rendement de production, etc..., sans que ces avantages industriels soient obtenus au détriment  
20 de la qualité du verre produit.

L'invention a tout d'abord pour objet un procédé de fusion et d'affinage de matières vitrifiables qui se caractérise par la combinaison de deux caractéristiques:

➡ d'une part, tout ou partie de l'énergie thermique nécessaire à la fusion des  
25 matières vitrifiables est apportée par la combustion de combustible(s) du type fossile avec au moins un gaz comburant, lesdits combustibles/gaz ou les produits gazeux issus de la combustion étant injectés sous le niveau de la masse des matières vitrifiables,

➡ d'autre part, l'affinage des matières vitrifiables après fusion comprend au moins  
30 une étape de mise à une pression sous-atmosphérique.

Il s'est avéré qu'il y avait en fait une synergie extrêmement avantageuse sur le plan industriel entre l'utilisation d'une fusion appelée ci-après « par brûleurs immergés » pour plus de simplicité et celle d'un affinage à pression réduite.

Cependant, cette combinaison était loin de s'imposer comme une évidence, et on aurait pu s'attendre à ce que tous ces avantages détaillés ci-après ne s'obtiennent qu'au prix d'une qualité de verre médiocre, ce qui n'a pas été le cas. En effet, si le principe d'un affinage à pression réduite était connu dans sa  
5 généralité, il restait délicat à utiliser, et on n'était pas sûr d'obtenir le même taux résiduel en bulles/infondus tolérable qu'avec un affinage classique. Or dans l'invention, on utilise cet affinage très particulier en changeant un paramètre de taille, à savoir qu'au lieu d'alimenter la zone d'affinage en verre fondu « classique » à affiner, on l'alimente ici en fait en un verre obtenu par fusion par  
10 brûleurs immergés, c'est-à-dire en verre aux caractéristiques tout à fait particulières en ce sens qu'il est globalement mousseux, avec une densité relativement faible par rapport à celle d'un verre standard. Rien ne laissait supposer que l'on pourrait affiner à pression réduite un verre relativement mousseux au départ.

Or de manière surprenante, cela s'est avéré possible car on a découvert que ce verre mousseux issu d'une fusion par brûleurs immergés présentait également la caractéristique de ne contenir qu'extrêmement peu de sulfates, que l'on en ait ou non au départ. On a en effet généralement moins de 600 et même  
15 moins de 200 ou moins de 100 ppm, voire moins de 50 ppm de sulfate exprimé en poids en  $\text{SO}_3$  dans le verre sortant de la chambre de fusion, et cela sans avoir à contrôler, réduire le taux de sulfate contenu habituellement dans les matières premières utilisées, de manière involontaire, voire même en ajoutant volontairement des sulfates aux matières vitrifiables. Et c'est ce faible taux de sulfate qui permet d'affiner efficacement sous pression réduite sans problème.  
20 Dans le cas contraire, une teneur importante ou simplement « standard » en sulfate dans le verre à affiner aurait provoqué lors de l'affinage à pression réduite une très forte expansion de la mousse par désulfatation, expansion qui aurait été tout à fait délicate à contrôler, à maîtriser. Cette quasi absence de sulfate dans le verre en sortie de chambre de fusion peut notamment s'expliquer par la pression  
25 partielle d'eau générée par la combustion par brûleurs immergés au sein des matières vitrifiables. A noter qu'un verre désulfaté donne moins de problème de composés volatils dans le bain float, moins de risque de formation de sulfure d'étain et donc en final moins de risque de défaut d'étain sur la feuille de verre.  
30

Cela diminue la quantité de sulfures (voire la supprime totalement) dans le cas de verres réduits, notamment des sulfures de fer donnant des couleurs résiduelles jaunes/ambres peu souhaitées ou des inclusions de sulfure de nickel, qui peuvent provoquer la casse du verre lors de traitements thermiques du type trempe.

- 5 A noter également une autre caractéristique très avantageuse du verre en sortie de chambre de fusion selon l'invention : s'il est effectivement sous forme d'une sorte de mousse qu'il reste à affiner, on peut contrôler la taille des bulles qu'il contient, et notamment dans certains cas supprimer quasiment toutes les bulles les plus petites, c'est-à-dire de diamètre d'environ moins de 200  $\mu\text{m}$ , en
- 10 effectuant sur ce verre lors de sa fusion une sorte de « micro-affinage » préalable au véritable affinage suivant la fusion, micro-affinage facilitant la coalescence des bulles, la disparition des plus petites bulles au profit des plus grosses et favorisé par l'ajout dans les matières vitrifiables d'agents d'aide à l'affinage du type coke ou sulfates. En outre, ce verre en sortie de chambre de fusion a généralement un
- 15 taux résiduel d'infondus particulièrement faible, ce qui là encore, tout comme la taille des bulles, facilite l'opération d'affinage suivant la fusion.

L'invention permet donc d'avoir des verres très pauvres en sulfate avant même l'opération d'affinage, donc des verres au moins aussi pauvres, voire encore appauvris en sulfate après affinage, et ceci sans avoir à

20 purifier/sélectionner des matières vitrifiables pour qu'elles aient peu de sulfate. Au contraire, on peut même ajouter du sulfate au départ, ce qui est tout à fait étonnant et avantageux.

Un effet avantageux obtenu par la combinaison selon l'invention, concerne le coût énergétique du procédé : la fusion par brûleurs immergés permet de ne

25 pas avoir recours à la fusion électrique du type électrodes immergés, dont le coût peut être très significatif suivant les pays. En outre, et c'est le point le plus important, la fusion par brûleurs immergés crée un brassage convectif au sein des matières vitrifiables en cours de liquéfaction, comme détaillé par la suite. Ce mélange très fort entre matières non encore liquéfiées et celles qui sont déjà en

30 fusion est extrêmement efficace, et permet d'obtenir une fusion, à matières vitrifiables de composition chimique identique, à température moins élevée et/ou beaucoup plus rapide qu'avec des moyens de chauffage traditionnels. Et un affinage sous pression réduite permet également d'affiner le verre à température

moins élevée, et de manière beaucoup plus rapide. En effet, en abaissant la pression lors de l'affinage, on provoque une augmentation du volume molaire des gaz contenus dans les matières vitrifiables en fusion, d'où une augmentation de volume des bulles qu'elles contiennent et en conséquence une augmentation de leurs vitesses d'ascension vers la surface du bain et leur évacuation.

En affinant à pression réduite, on peut « se permettre » de travailler à température plus basse que dans des affinages classiques, justement dans les températures moins élevées utilisées avec la technique de fusion par brûleurs immergés,

Les températures rencontrées à la fois dans la fusion et l'affinage selon l'invention sont donc tout à fait compatibles et adaptées les unes aux autres, et globalement moins élevées que dans des procédés usuels, ce qui est très intéressant économiquement, simplement en terme de coût énergétique, mais également par le choix des matériaux du type réfractaires entrant dans la fabrication des installations : moins chauds, ils se corrodent moins vite.

Les temps de séjour dans la zone de fusion et dans celle de l'affinage sont également très significativement réduits et compatibles, ce qui est évidemment très positif sur le rendement de production, sur la tirée de l'installation dans son ensemble. Parallèlement, l'invention permet d'obtenir des installations très compactes : en effet, la fusion par brûleurs immergés, toujours grâce au brassage très fort qu'elle provoque, permet de réduire considérablement la taille de la chambre de fusion. Et l'affinage sous pression réduite a les mêmes conséquences sur la taille du ou des compartiments où s'effectue cette opération : globalement, l'installation peut donc être très compacte, avec des gains clairs en termes de coût de construction, de simplification de fonctionnement, de réduction de l'usure des matériaux de construction, ...

En ce qui concerne l'opération de fusion, le comburant choisi peut être selon l'invention à base d'air, d'air enrichi en oxygène ou même substantiellement à base d'oxygène. Une forte concentration en oxygène dans le comburant est en effet avantageux pour différentes raisons : on diminue ainsi le volume des fumées de combustion, ce qui est favorable sur le plan énergétique et ce qui évite tout risque d'une fluidisation excessive des matières vitrifiables pouvant provoquer des projections sur les superstructures, voûtes de la chambre de fusion. En outre,

« les flammes » obtenues sont plus courtes, plus émissives, ce qui permet un transfert plus rapide de leur énergie vers les matières vitrifiables, et accessoirement de diminuer si on le souhaite la profondeur du « bain » de matières vitrifiables en cours de liquéfaction. On parle ici de « flammes », mais ce ne sont pas forcément des flammes au sens habituel du terme. On peut parler plus généralement, comme dans la suite du texte, de « combustions ». En outre, toute éventuelle émission de gaz  $\text{NO}_x$  polluant est ainsi réduite au minimum.

En ce qui concerne le choix du combustible, celui-ci peut être du type combustible fossile gazeux ou non tel que du gaz naturel, le propane, du fioul ou tout autre combustible hydrocarboné. Il peut aussi s'agir d'hydrogène. Le procédé de fusion par brûleurs immergés selon l'invention est alors un moyen avantageux d'utiliser de l'hydrogène, par ailleurs difficilement utilisable avec des brûleurs « aériens », non immergés, étant donné le caractère peu émissif des flammes obtenues par la combustion entre  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ .

Combiner dans une fusion par brûleurs immergés l'utilisation d'un comburant oxygène et celle d'un combustible hydrogène est un bon moyen d'assurer un transfert thermique efficace de l'énergie des brûleurs au verre en fusion, conduisant par ailleurs à un procédé totalement « propre », c'est-à-dire sans émission d'oxyde d'azote  $\text{NO}_x$ , ni de gaz à effet de serre du type  $\text{CO}_x$  autre que celui pouvant provenir de la décarbonation des matières premières.

Avantageusement, la fusion s'effectue selon l'invention dans au moins une chambre de fusion que l'on équipe de brûleurs disposés de façon à ce que leur combustion ou gaz de combustion se développent dans la masse des matières vitrifiables en cours de fusion. On peut ainsi les faire traverser ses parois latérales, la sole et/ou les suspendre par le dessus, en les accrochant à la voûte ou à toute superstructure appropriée. Ces brûleurs peuvent être tels que leurs conduits d'amenée des gaz affleurent la paroi qu'ils traversent. Il peut être préférable que ces conduits « entrent » au moins en partie dans la masse des matières vitrifiables, de manière à éviter que les flammes ne soient à trop grande proximité des parois et n'entraînent des usures prématurées des matériaux réfractaires. On peut aussi choisir de n'injecter que les gaz de combustion, les combustions étant réalisées hors de la chambre de fusion à proprement dite.



Comme évoqué plus haut, il s'est avéré que ce mode de chauffage provoquait par convection un brassage intense des matières vitrifiables : des boucles de convection se forment ainsi de part et d'autre des combustions ou « flammes » ou courants de gaz de combustion, mêlant en permanence matières  
5 fondues et non encore fondues de manière très efficace. On retrouve ainsi les caractéristiques très favorables d'une fusion « agitée », sans avoir recours à des moyens d'agitation mécaniques peu fiables et/ou susceptibles d'usure rapide.

De préférence, on règle la hauteur de la masse des matières vitrifiables dans la chambre de fusion ainsi que celle sur laquelle se développent les  
10 combustions ou gaz issus de la combustion pour que ces combustions/gaz restent dans la masse desdites matières vitrifiables : le but est de laisser s'établir ainsi les boucles de circulation convective dans la matière en cours de liquéfaction.

De manière générale, ce type de fusion permet de réduire considérablement l'émission de tout type de poussières au niveau de la chambre  
15 de fusion, et de gaz type  $\text{NO}_x$  car les échanges thermiques se font très vite, évitant les pics de températures susceptibles de favoriser la formation de ces gaz. Il réduit également considérablement l'émission des gaz de type  $\text{CO}_x$ .

On peut optionnellement prévoir de faire précéder la fusion par une étape de préchauffage des matières vitrifiables, à une température cependant nettement  
20 inférieure à celle nécessaire pour les liquéfier, par exemple à au plus  $900^\circ\text{C}$ . Pour réaliser ce préchauffage, on peut avantageusement récupérer l'énergie thermique des fumées. En les épuisant ainsi thermiquement, on peut globalement diminuer la consommation énergétique spécifique de l'installation.

Les matières vitrifiables peuvent comprendre des matières premières, mais  
25 aussi du calcin, voire des déchets destinés à être vitrifiés. Elles peuvent comprendre également des éléments combustibles (organiques) : on peut ainsi recycler, par exemple, des fibres minérales ensimées, avec liant (du type de celles utilisées dans l'isolation thermique ou acoustique ou de celles utilisées dans le renforcement de matière plastique), des vitrages feuilletés avec des feuilles de  
30 polymère du type polyvinylbutyral tels que des parebrises, ou tout type de matériau « composite » associant du verre et des matériaux plastiques tels que certaines bouteilles. On peut aussi recycler des « composites verre-métal ou composés métalliques » tels que vitrages fonctionnalisés avec des revêtements

contenant des métaux, jusque-là difficiles à recycler car cela risquait d'entraîner un enrichissement progressif de la chambre de fusion en métaux s'accumulant à la surface de la sole. Mais le brassage imposé par la fusion selon l'invention permet d'éviter cette sédimentation, et ainsi de recycler, par exemple, des vitrages  
5 revêtus de couches d'émail, de couches de métal et/ou de différents éléments de connectique.

L'invention a aussi pour objet le recyclage de tous ces éléments composites contenant du verre grâce à la fusion par brûleurs immergés dans un four verrier. On peut notamment prévoir des fours à brûleurs immergés dont la  
10 fonction essentielle est la fabrication d'un calcin à partir de ces matériaux divers à recycler, calcin particulier pouvant ensuite servir comme matières premières, associé ou non à du calcin standard, pour des fours verriers traditionnels.

Avantageusement, on peut prévoir d'introduire tout ou partie des matières vitrifiables dans la chambre de fusion sous le niveau de la masse des matières  
15 vitrifiables en cours de fusion. On peut introduire une partie de ces matières de façon habituelle au-dessus de la masse en cours de liquéfaction, et le reste en dessous, par exemple par des moyens d'amenée du type vis sans fin. On peut ainsi introduire les matières directement dans la masse en cours de liquéfaction, en un seul point ou en différents points répartis dans les parois de la chambre de  
20 fusion. Une telle introduction directement dans la masse de matières en cours de liquéfaction (ci-après désignée par « bain de verre ») est avantageuse à plus d'un titre : d'abord, elle diminue considérablement tous les risques d'envol des matières premières au-dessus du bain de verre, donc réduit au minimum le taux de poussières solides émises par le four. Ensuite, elle permet de mieux contrôler  
25 le temps de séjour minimal desdites matières avant extraction vers la zone d'affinage, et de les introduire sélectivement là où le brassage convectif est le plus fort, selon la disposition des brûleurs immergés. Ce ou ces points d'introduction dans le bain de verre peut (peuvent) ainsi se trouver à proximité de la surface, ou plus profondément dans le bain de verre, par exemple à une hauteur de bain de  
30 verre comprise entre 1/5<sup>ème</sup> et 4/5<sup>ème</sup> de la profondeur totale du bain de verre à partir du niveau de la sole, ou encore entre 1/3 et 2/3 de ladite profondeur.

On a vu que le procédé selon l'invention permettait de recycler des matériaux plastiques, sous forme de produits composites associés avec du verre

tout particulièrement, ces plastiques servant ainsi pour partie de combustible. Il est également possible, et avantageux, d'introduire tout ou partie du combustible nécessaire à la fusion par brûleurs immergés sous forme de combustible solide (matériaux organiques de type polymère, charbon) ou même de combustible  
5 liquide, ce combustible venant se substituer en partie au moins aux combustibles (notamment fossiles) liquides ou gazeux alimentant les brûleurs. De manière générale, le terme de « matières vitrifiables » ou « matières premières » utilisé dans le présent texte vise à englober les matières nécessaires à l'obtention d'une matrice vitreuse (ou céramique ou vitrocéramique), mais également tous les  
10 additifs (additifs d'affinage ...), tous les combustibles liquides ou solides éventuels (plastique de matériau composite ou non, matières organiques, charbon, ...), et tout type de calcin.

Le procédé selon l'invention peut fonctionner avec un taux de calcin élevé.

Comme mentionné plus haut, l'affinage selon l'invention est donc opéré sur  
15 des matières vitrifiables en fusion du type verre à l'état mousseux. Typiquement, cette mousse a une densité d'environ 1 à 2 par exemple, c'est-à-dire une masse volumique 1 à 2 g/cm<sup>3</sup> (à comparer à une densité de l'ordre de 2,4 pour du verre non mousseux), de préférence un taux de sulfate d'au plus 600 ou même d'au plus 100 ppm exprimé en poids de SO<sub>3</sub> et une majorité de bulles de diamètre d'au  
20 moins 200 µm. Elle peut ainsi avoir une masse volumique comprise entre 0,5 et 2 g/cm<sup>3</sup>, notamment 1 à 2 g/cm<sup>3</sup>.

Pour améliorer les performances de l'affinage, on ajoute de préférence aux matières vitrifiables des additifs d'aide à l'affinage divers, le but était notamment de faire disparaître du verre les bulles de diamètre inférieur à 200 µm dès le stade  
25 de la fusion, comme évoqué plus haut. Il peut s'agir d'additifs réducteurs, tel que le coke (qui permet aussi d'ajuster le rédox du verre). Dans ce cas, il est avantageux de sélectionner de la poudre de coke de granulométrie moyenne inférieure à 200 µm. Il peut aussi s'agir de sulfates. L'affinage sous pression réduite provoque une croissance des bulles, le but étant que cette croissance se  
30 fasse rapidement, et que l'on puisse évacuer, faire éclater les bulles en surface du bain de verre facilement. D'autres additifs d'aide à l'affinage seront plutôt efficaces lors du stade d'affinage à proprement parlé, après celui de la fusion. Ils permettent notamment de « déstabiliser » la mousse : il s'agit par exemple de fluor ou

composé fluoré ou chloré, plus généralement d'halogénures, ou encore de nitrate du type  $\text{NaNO}_3$  : le fluor (halogène) paraît abaisser la viscosité du verre, il permettrait ainsi de faciliter le drainage des films qui se forment entre les bulles, drainage favorisant l'effondrement de la mousse. Il abaisse aussi la tension de surface du verre.

Un autre facteur influençant la façon dont s'opère la croissance des bulles lors de l'affinage sous pression réduite est la nature des gaz au-dessus de la matière en fusion. On peut bien sûr choisir simplement une pression partielle d'air. On peut aussi choisir d'enrichir l'atmosphère en gaz inerte du type azote, voire de ne choisir une pression partielle qu'en gaz inerte du type azote. On s'est en effet aperçu que choisir une pression résiduelle en gaz inerte du type azote était favorable à l'éclatement des bulles en surface lors de l'affinage. En fait, c'est la trop forte concentration en gaz oxydant type  $\text{O}_2$  qui paraît défavorablement tendre à freiner cet éclatement.

Avantageusement, la pression sous-atmosphérique dans laquelle s'effectue au moins une partie de l'affinage est inférieure ou égale à 0,5 atmosphère ( $0,5 \cdot 10^5$  Pa), notamment de l'ordre de 0,3 à 0,01 atmosphère (environ  $3 \cdot 10^4$  à  $0,1 \cdot 10^5$  Pa).

Avantageusement, le procédé selon l'invention permet d'opérer la fusion et/ou l'affinage à des températures n'excédant pas  $1400^\circ\text{C}$ , notamment d'au plus 1380 ou  $1350^\circ\text{C}$ .

L'affinage selon l'invention, selon une première variante, peut être fait dans au moins un compartiment statique (immobile en fonctionnement) en aval de la chambre de fusion et dont au moins une zone est mise sous pression réduite.

Selon une seconde variante, l'affinage est opéré toujours en aval de la chambre de fusion, mais dans un compartiment susceptible d'être mis en rotation afin d'assurer l'affinage par centrifugation, avec au moins une zone dudit compartiment notamment la plus amont, mise sous pression réduite.

Une troisième variante consiste à combiner les deux précédentes, notamment en utilisant pour l'affinage un premier compartiment statique avec une zone sous pression réduite, puis un second en rotation comprenant également une zone sous pression réduite, de préférence plus réduite que dans le compartiment statique.

Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention prévoit de traiter le flux des matières vitrifiables en fusion, entre la phase de fusion et la phase d'affinage ou en début de la phase d'affinage, par au moins un moyen diviseur de jet. Ce moyen, par exemple un élément percé d'orifices par lequel on contraint le flux de verre en fusion à passer, permet de diviser ce flux en un grand nombre de filets de petit diamètre. La taille des orifices est avantageusement choisie de façon à être voisine de la taille des bulles que l'on cherche à éliminer. Ainsi, si l'on dispose le moyen diviseur de jet juste en aval de la zone à pression sous atmosphérique du compartiment d'affinage, l'action de la pression réduite va s'exercer très rapidement sur les filets générés par le moyen diviseur de jet, et permettre un affinage rapide, même avec des débits de verre importants. L'alimentation en verre à affiner du compartiment d'affinage peut ainsi devenir en quelque sorte analogue à celle obtenue par une filière qui déboucherait dans une enceinte à pression réduite.

(Dans le cadre de l'invention, les termes « amont » et « aval » se réfèrent à la direction de l'écoulement du verre dans l'installation depuis l'enfournement des matières vitrifiables dans la chambre de fusion jusqu'à l'extraction du verre affiné).

Le procédé de fusion/d'affinage selon l'invention permet de fabriquer des verres de compositions et de propriétés très variées. Du fait de sa faible inertie, il permet d'ailleurs de passer d'une composition à une autre avec des temps de transition très courts.

Il permet ainsi de fabriquer des verres relativement réduits, présentant notamment un rédox supérieur ou égal à 0,3. (On définit le rédox comme le rapport de la teneur en pourcentage en poids de fer ferreux  $\text{FeO}$  sur la teneur en fer total pondéral de la composition exprimée sous forme de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Il permet également de fabriquer des verres à taux de  $\text{SiO}_2$  élevé, par exemple d'au moins 72 ou même au moins 75% en poids, verres généralement difficiles à fondre, mais intéressants, notamment en termes de coût de matières premières, du fait qu'ils sont de faible densité, et qu'ils présentent une très bonne compatibilité avec des matériaux plastiques. Il permet aussi de fabriquer des verres assez particuliers, à fort taux d'oxyde d'alcalino-terreux, par exemple contenant au moins 18% en poids de  $\text{CaO}$ , pourtant assez corrosifs avec les procédés de fusion traditionnels à plus haute température que dans l'invention,

ainsi que des verres à faible taux d'oxyde de sodium, d'au plus 11% en poids par exemple, ou à très faible taux de sulfates, d'au plus 100 ppm par exemple. Des verres contenant du fer, de rédox élevé mais à teneur en sulfate faible permettent également l'obtention de verres à couleur résiduelle dans les bleus, particulièrement esthétique et recherchée dans le domaine du verre plat pour l'automobile et pour le bâtiment par exemple. On peut ainsi obtenir des verres anti-solaires très sélectifs, sur lesquels on peut déposer des couches anti-solaires pour en renforcer les performances thermiques, du type TiN par exemple, couches décrites notamment dans les brevets EP-638 527 et EP-511 901.

10 L'invention a également pour objet un dispositif de fusion et d'affinage, notamment adapté pour la mise en oeuvre du procédé décrit plus haut, et qui comporte :

➡ au moins une chambre de fusion équipée de brûleurs alimentés en combustibles fossile(s) du type gaz (naturel) et en comburant(s) du type air ou oxygène, lesdits brûleurs étant disposés de façon à injecter ces gaz ou les gaz issus de la combustion sous le niveau de la masse des matières vitrifiables introduite dans ladite chambre de fusion,

➡ au moins un compartiment d'affinage en aval de la chambre de fusion et comprenant au moins une zone susceptible d'être mise à pression sous-atmosphérique.

Avantageusement, comme évoqué précédemment, la chambre de fusion peut être équipée d'au moins un moyen d'introduction de matières vitrifiables sous le niveau du bain de verre, notamment au moins deux et de préférence sous forme d'ouverture(s) dans les parois associée(s) à un moyen d'amenée du type vis sans fin. On minimise ainsi les risques d'envol de poussières, tout en prévoyant éventuellement aussi une introduction au-dessus du bain de verre pour les matières vitrifiables comme la silice sur lesquelles on peut opérer une opération de préchauffage sans risque de prise en masse.

Indépendamment de l'opération d'affinage aussi, l'invention a également porté sur des améliorations de conception concernant les parois de la chambre de fusion destinées à être en contact avec le bain de verre. Plusieurs variantes sont possibles. Dans certain cas, on peut utiliser simplement des matériaux réfractaires connus à base d'oxyde comme l'alumine, la zircone, l'oxyde de chrome, les

réfractaires dits AZS (à base d'alumine, de zircone et de silice). On préfère généralement les associer à un système de refroidissement par circulation de fluide du type eau (« water-jacket » ou refroidissement par boîte à eau en français). On peut prévoir de disposer la boîte à eau côté extérieur, les réfractaires étant alors en contact direct avec le verre, ou côté intérieur. La boîte à eau a alors pour fonction de créer une veine de verre plus froide à proximité de réfractaires, particulièrement sollicités dans ce contexte car le bain de verre généré par les brûleurs immergés provoque des courants convectifs forts contre les parois.

10 Une autre variante consiste à ne pas utiliser de réfractaires dans la zone du bain de verre, mais uniquement la boîte à eau évoquée plus haut.

Une autre variante consiste à utiliser des matériaux réfractaires, (éventuellement associés à un système de refroidissement du type boîte à eau) et à les doubler d'un garnissage en un métal hautement réfractaire tel que le molybdène (ou alliage de Mo). Ce garnissage peut avantageusement être maintenu à distance (par exemple 1 à quelques millimètres) des parois des réfractaires, et offrir au bain de verre une surface de contact continue (plaque(s) pleine(s) en Mo) ou non, (plaque(s) percée(s) d'orifices en Mo). Ce garnissage a pour but d'éviter mécaniquement une convection directe du verre sur les réfractaires, en générant une couche de verre « calme » le long des réfractaires voire en supprimant tout contact du verre avec ces derniers.

Dans la chambre de fusion, on a conçu de préférence tout ou partie des brûleurs immergés de façon à ce qu'ils puissent injecter dans le bain de verre un fluide en participant pas à la combustion en substitution (temporaire) au comburant et/ou au combustible. Ce fluide peut être un gaz inerte du type  $N_2$  ou un fluide de refroidissement du type eau liquide se vaporisant immédiatement dans le bain de verre. Le fait d'arrêter ainsi la combustion temporairement tout en continuant à injecter un fluide au niveau du brûleur a généralement deux objectifs : soit on veut arrêter le fonctionnement du brûleur et plus généralement par exemple de la chambre de fusion dans son ensemble, l'injection de gaz inerte du type  $N_2$  permettant de sécuriser la chambre au niveau des brûleurs, soit on veut changer le brûleur contre un autre alors que les autres brûleurs fonctionnent et qu'on est donc toujours en présence d'un bain de verre en fusion. Dans ce cas,

comme détaillé par la suite, projeter de façon appropriée de l'eau via le brûleur permet de figer temporairement le verre au-dessus du brûleur en créant une sorte de « cloche », ce qui laisse un laps de temps suffisant pour procéder au changement sans enverrer le brûleur.

5 Comme évoqué plus haut, on peut prévoir de munir le dispositif selon l'invention d'au moins un moyen diviseur de jet entre la chambre de fusion et le compartiment d'affinage, notamment juste à l'entrée du compartiment d'affinage ou dans sa partie la plus amont. Il peut s'agir d'un élément percé d'orifices de taille appropriée.

10 Par ailleurs, il est à noter qu'utiliser un tel moyen diviseur de jet peut aussi être envisagé indépendamment du mode de fusion adapté : un tel moyen diviseur permet d'affiner plus vite, avec des débits de verre importants, quelle que soit la façon dont on a obtenu la fusion du verre, par exemple par des moyens conventionnels du type brûleurs aériens (non immergés) et/ou par fusion  
15 électrique par des électrodes immergées.

De même, il peut être intéressant de l'utiliser même si on opère l'affinage à pression atmosphérique.

Cependant, il est particulièrement intéressant de l'employer dans un contexte de fusion par brûleurs immergés qui tend à générer une mousse à très  
20 fort taux de bulles, et/ou dans un contexte d'affinage sous pression réduite, car il en augmente considérablement l'efficacité qui est déjà particulièrement élevée.

Selon une première variante évoquée plus haut, le compartiment d'affinage est statique et en élévation (c'est-à-dire d'une hauteur significativement plus importante que ses dimensions au sol). Ce compartiment comprend selon un  
25 premier mode de réalisation, une cloison interne sensiblement verticale qui délimite en combinaison avec les parois internes du compartiment au moins deux canaux. Il s'agit successivement d'un premier canal imposant aux matières vitrifiables en fusion un trajet ascendant puis d'un second canal imposant auxdites matières vitrifiables un trajet descendant, le premier canal étant de préférence  
30 celui qui est mis à pression sous-atmosphérique. On crée ainsi une sorte de siphon pour le verre à affiner. Ce compartiment est avantageusement équipé de moyens de réglage/régulation de la perte de charge des matières vitrifiables en fusion à l'entrée du compartiment d'affinage. De même, on prévoit d'ajuster la



hauteur du compartiment d'affinage en fonction de différents critères, notamment en fonction du niveau de dépression choisi dans la zone sous pression réduite.

Selon un second mode de réalisation, le compartiment d'affinage statique utilisé dans le cadre de l'invention est en élévation, et comprend des moyens  
5 d'introduction des matières vitrifiables en fusion à affiner en partie supérieure, et des moyens d'évacuation des matières affinées en partie inférieure, lesdites matières suivant globalement un trajet principalement vertical descendant dans ledit compartiment. Sa conception peut par exemple s'inspirer des enseignements des brevets EP-231 518, EP-253 188, EP-257 238 et EP-297 405.

10 Selon une seconde variante, le compartiment d'affinage comporte au moins un appareil susceptible d'être mis en rotation pour assurer l'affinage par centrifugation, les parois internes dudit appareil délimitant sensiblement la forme d'un cylindre creux vertical au moins dans sa partie médiane. Avantageusement, l'appareil comporte une zone dite supérieure à pression sous-atmosphérique et  
15 une zone dite inférieure laissée à pression ambiante, et séparées l'une de l'autre par un ou plusieurs moyens mécaniques du type plaque métallique percée d'orifice(s).

Selon une conception préférée, l'appareil est alimenté en partie supérieure en matières vitrifiables en fusion pour un moyen d'amenée statique du type canal  
20 d'écoulement. Ces moyens d'amenée peuvent comprendre au moins un compartiment mis sous pression réduite pour permettre l'alimentation de l'appareil et/ou opérer un premier affinage.

Il faut prévoir des moyens d'étanchéité assurant la jonction entre l'extrémité de ce canal/ces moyens d'amenée et l'appareil, moyens du type « joint  
25 dynamique » ou joint tournant, comme détaillé ultérieurement. L'appareil est avantagement muni de moyens de piégeage de particules solides de densité supérieure à celle du verre, moyens notamment localisés dans sa zone inférieure et sous forme d'encoches/de rainures pratiquées dans ses parois internes. De préférence, on sélectionne la vitesse de rotation de l'appareil entre 100 et 1500  
30 tours par minute.

L'appareil peut également être muni de moyens mécaniques fixes ou suivant sa rotation, et aptes à cisailer la mousse et à l'entraîner du haut vers le bas, vers la zone inférieure de l'appareil d'où le verre affiné est soutiré.

Ces moyens sont notamment sous forme de déflecteurs percés, d'ailettes, disposées dans la zone supérieure dudit appareil.

Ce type d'affinage centrifuge avec passage dans une zone à pression réduite est particulièrement efficace. En effet, la pression réduite va permettre d'assurer une croissance la plus forte possible des bulles avant l'affinage à proprement dit par centrifugation : les bulles s'éliminent d'autant plus vite dans l'appareil que leur diamètre est important. La pression réduite va également permettre de diminuer davantage la teneur en sulfate résiduelle du verre produit. A noter qu'un verre désulfaté (cette remarque vaut aussi pour la première variante où l'affinage se fait en statique), donne moins de problèmes de composés volatils dans le bain float, moins de risque de formation de sulfure d'étain et donc en final moins de risque de défaut d'étain sur la feuille de verre. Cela garantit aussi l'absence de sulfures dans le cas de verres réduits, notamment des sulfures de fer donnant des couleurs résiduelles jaunes/ambres peu souhaitées ou des inclusions de sulfure de nickel, qui peuvent provoquer la casse du verre lors de traitements thermiques du type trempe.

L'affinage centrifuge comportant une phase de pression réduite est particulièrement indiqué dans le cas de l'affinage du verre relativement mousseux.

L'invention sera ci-après détaillée à l'aide de deux modes de réalisation non limitatifs, illustrés par les figures suivantes :

□ **figure 1** : une installation schématique de fusion/affinage utilisant un dispositif d'affinage statique,

□ **figure 2** : une installation schématique de fusion/affinage utilisant un dispositif d'affinage par centrifugation.

□ **figure 3** : une vue agrandie d'un dispositif d'affinage de l'installation du type de celui représenté à la figure 2,

□ **figure 4** : une vue agrandie schématique du diviseur de jet utilisé dans le dispositif de la figure 2,

□ **figure 5** : une vue schématique en coupe transversale d'un brûleur immergé équipant la chambre de fusion des installations des figures 1 et 2.

Ces figures ne sont pas nécessairement à l'échelle et pour plus de clarté sont extrêmement simplifiées.

Les dispositifs décrits ci-après sont adaptés pour fondre et affiner des verres de compositions très variées, ici des verres destinés à alimenter une installation float pour produire du verre plat. Mais cette application n'est pas limitative.

5 Outre, bien sûr, tous les verres standards du type silico-sodo-calciq, différents types de verres spéciaux sont particulièrement intéressants à fabriquer avec les dispositifs selon l'invention, notamment ceux jugés jusque-là difficiles à fondre :

10 ➡ les verres à faible taux de  $\text{Na}_2\text{O}$  et relativement fort taux d'oxyde alcalino-terreux, notamment de  $\text{CaO}$ , avantageux sur le plan économique en termes de coût de matières premières, mais assez corrosifs aux températures de fusion conventionnelles et relativement durs à fondre par des procédés classiques. Il peut s'agir des compositions de verre par exemple décrites dans le brevet FR97/08261 du 1er juillet 1997, telles que (% pondéraux) :

|                         |            |
|-------------------------|------------|
| $\text{SiO}_2$          | 72-74,3%   |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0-1,6%     |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 11,1-13,3% |
| $\text{K}_2\text{O}$    | 0-1,5%     |
| $\text{CaO}$            | 7,5-10%    |
| $\text{MgO}$            | 3,5-4,5%   |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0,1-1%     |

15 ou encore de compositions du type (exprimées en pourcentages pondéraux) :

|                         |                         |
|-------------------------|-------------------------|
| $\text{SiO}_2$          | 66-72, notamment 68-70% |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0- 2%                   |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0-1%                    |
| $\text{CaO}$            | 15-22%                  |
| $\text{MgO}$            | 0-6, notamment 3-6%     |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 4-9, notamment 5-6%     |
| $\text{K}_2\text{O}$    | 0-2, notamment 0-1%     |
| $\text{SO}_3$           | traces                  |

Un exemple illustrant cette famille de compositions est le suivant :

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| $\text{SiO}_2$          | 69% |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 1%  |

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,1%   |
| CaO                            | 18,9%  |
| MgO                            | 5%     |
| Na <sub>2</sub> O              | 5,6%   |
| K <sub>2</sub> O               | 0,3%   |
| SO <sub>3</sub>                | traces |

Ce verre présente une température inférieure de recuisson appelée également « strain point » de 590°C (température à laquelle le verre a une viscosité de 10<sup>14,5</sup> poises). Il a aussi une température de liquidus de 1225°C, une température T(log2) de 1431°C et une température T(log3,5) de 1140°C [Tlog(2) et Tlog(3,5) correspondent aux températures que le verre a respectivement quand il atteint en poises une viscosité de log2 ou log3,5].

➡ des verres à fort taux de silice, eux-aussi intéressants sur le plan économique, et avec une relativement faible densité dont le domaine de compositions, toujours exprimé en pourcentages pondéraux, est le suivant :

|                                |                       |
|--------------------------------|-----------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 72 à 80%              |
| CaO + MgO + BaO                | 0,3 à 14%             |
| Na <sub>2</sub> O              | 11 à 17%              |
| oxydes alcalins                | 11 à 18,5%            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,2 à 2%              |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0 à 2%                |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0 à 3%                |
| SO <sub>3</sub>                | traces éventuellement |
| coke                           | 0 - 600 ppm           |

et éventuellement des oxydes colorants oxyde de Ni, Cr, Co, ...)

10 (Ces verres ont la particularité d'être particulièrement visqueux).

Un exemple illustrant cette famille de compositions est le suivant :

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 76,4% |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,1%  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,1%  |
| CaO                            | 7,6%  |
| MgO                            | 5%    |
| Na <sub>2</sub> O              | 10%   |

$K_2O$  0,3%

Il a une densité d'environ 2,46 (à comparer aux densités de 2,52 du verre silico-sodo-calcique standard du type « Planilux » commercialisé par Saint-Gobain Vitrage).

➡ On a également vu plus haut que l'on pouvait obtenir avec le procédé selon l'invention des verres réduits, dont le fort rédox, la teneur en fer, et le très faible taux de sulfate permettent l'obtention de verres de couleur résiduelle bleue.

➡ Avec le procédé selon l'invention, on peut aussi fabriquer des verres à taux nul ou quasiment nul en oxydes alcalins du type  $Na_2O$ , notamment en vue d'applications pour des vitrages anti-feu ou pour des substrats utilisés dans l'industrie électronique. On peut pour de telles compositions se reporter notamment aux brevets EP-526 272 et EP-576 362.

D'autres verres, notamment à faible taux de  $MgO$  du type de ceux décrits dans les brevets EP-688 741 et WO96/00194 peuvent également être fabriqués par le procédé de l'invention.

Un premier mode de réalisation est donc représenté à la figure 1 : un canal 1 permet à la fois d'introduire une partie des matières vitrifiables dans la chambre de fusion 2 par la voûte 3 et d'évacuer les fumées de combustion. Ces fumées vont préchauffer ces matières vitrifiables, on récupère ainsi leur énergie thermique. Les matières premières susceptibles d'être ainsi introduites au-dessus du bain 7 comportent notamment la silice, apte à se préchauffer sans prendre en masse. Le reste des matières premières est injecté en au moins un point 1' situé sous le niveau du bain de verre 7, notamment par une ouverture alimentée par une vis sans fin. On n'a représenté ici qu'un point d'injection, en outre disposé plutôt relativement en hauteur par rapport à la hauteur totale du bain de verre B, aux environs des 2/3 de cette hauteur et sur la paroi frontale de la chambre.

En fait, on peut prévoir plusieurs points d'injection dans les parois (parois frontales ou parois latérales) à cette même hauteur ou non, notamment soit dans la moitié supérieure, soit dans la moitié inférieure de cette hauteur B, par exemple entre le 1/3 et les 2/3 de cette hauteur. En fait, cette injection directement dans le bain de verre permet de diminuer fortement le taux d'envois (émissions de poussières solides) au-dessus du bain. En outre, selon sa configuration, elle permet de diriger les matières là où le brassage convectif est le plus fort et/ou

d'en tenir compte pour que ces matières restent pendant au moins un laps de temps minimal dans la chambre 2 avant de passer dans la zone d'affinage.

La sole 4 de la chambre est équipée de rangées de brûleurs 5 qui la traversent et pénètrent dans la chambre de fusion sur une hauteur réduite. Les brûleurs 5 sont de préférence munis de moyens de refroidissement non représentés, du type boîte à eau. Les brûleurs 5 en fonctionnement développent des combustions dans des zones 6, créant à leur proximité des courants de convection au sein de la matière vitrifiable en cours de liquéfaction. Ce brassage convectif crée une mousse qui va transférer l'énergie thermique dans l'ensemble du bain 7. La fusion s'effectue de préférence vers 1350°C, par exemple pour un verre standard de la famille des verres silico-sodo-calciques.

Les parois de la chambre 2 qui sont en contact avec le bain de verre 7 sont ici en matériaux réfractaires refroidis, côté extérieur, par un système de refroidissement du type boîte à eau (non représenté). Une variante consiste à ce que ce système de refroidissement, aux parois métalliques, se trouve contre les réfractaires mais du côté intérieur et se trouve donc en contact avec le verre fondu. Ces deux variantes permettent de ralentir l'usure des réfractaires en refroidissant superficiellement le verre à proximité des parois de réfractaires.

Le fonctionnement des brûleurs 5 a été adapté à la fusion immergée de la façon très schématiquement représentée à la figure 5. La figure 5a représente une coupe longitudinale d'un brûleur 5 et la figure 5b une coupe transversale, au niveau du plan AA' indiqué à la figure 5a de celui-ci. Le brûleur est doublé d'un système de refroidissement 50 du type boîte à eau et d'un conduit 51 central autour duquel sont disposés concentriquement une pluralité de conduits 52, tous ces conduits de section cylindrique venant déboucher dans le nez du brûleur 53.

En fonctionnement normal (fonctionnement [a]), le conduit 51 est alimenté en gaz combustible du type gaz naturel (ou autre gaz combustible ou fioul), et les conduits 52 sont alimentés en comburant, ici de l'oxygène par exemple), l'interaction  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  créant une combustion dans le bain de verre.

En fonctionnement de sécurité (fonction [b]), c'est-à-dire quand on veut stopper la combustion au niveau du brûleur sans risque de l'enverrer complètement, on injecte via le conduit 51 et/ou via les conduits 52 de l'azote.

En fonctionnement destiné à permettre l'échange du brûleur contre un autre (fonctionnement [c]), on injecte de l'eau par le conduit 51, eau qui se vaporise instantanément dans le brûleur même ou dès la sortie du brûleur, la vapeur créant une sorte de voûte de verre refroidi au-dessus du brûleur ; on stoppe alors tout fonctionnement du brûleur et on a alors suffisamment de temps pour effectuer l'échange, avant que la « voûte » ne s'effondre. L'eau injectée est au moins partiellement recueillie dans le brûleur par les conduits 52. (on peut aussi inverser les rôles des conduits 51 et 52 dans ce mode de fonctionnement). On peut également substituer à l'eau tout autre fluide de refroidissement apte à figer ainsi le verre.

Le brûleur et ses différents modes de fonctionnement décrits plus haut sont un objet de l'invention, indépendamment de l'opération globale de fusion et d'affinage impliquée dans l'installation verrière.

Le verre mousseux fondu issu de la fusion par brûleurs immergés est ensuite soutiré en partie basse par un canal 8 muni d'un moyen de réglage de perte de charge du type poinçon non représenté. On contrôle ainsi la perte de charge du verre mousseux entrant dans le compartiment d'affinage statique 9. Ce compartiment comporte des parois latérales 10, une paroi de fond 11 au même niveau que la sole de la chambre de fusion, et une paroi supérieure 12 délimitant un volume intérieur sensiblement parallélépipédique. Est également prévue une cloison 13 fixée à la paroi du fond 11 mais laissant un passage en partie supérieure. Cet ensemble définit aussi un canal 14 imposant au verre un trajet ascendant, puis un canal 15 imposant au verre un trajet descendant. Dans la partie la plus haute 16, se forme un niveau de verre H.

Le verre affiné est ensuite soutiré par un canal 17 venant alimenter un compartiment 18 amenant le verre vers l'installation de formage de type float non représentée.

Dans le compartiment d'affinage, on met la zone du canal 14 sous pression réduite, par exemple 0,3 atmosphère. Le verre mousseux provenant du canal 8 va alors monter dans ce canal, les infondus résiduels éventuels étant progressivement « digérés » et les bulles croissant en taille au fur et à mesure qu'elles s'élèvent dans le canal. Le taux d'expansion de la mousse reste cependant très modéré, grâce au fait que la mousse issue de la chambre de

fusion 3 possède un très faible taux de sulfate résiduel. En zone 16, les bulles viennent éclater à la surface H, la mousse disparaît rapidement, et le verre globalement affiné redescend alors le long du canal 15. Si nécessaire, on peut prévoir dans cette zone 16 des moyens auxiliaires de chauffage, du type brûleurs conventionnels ou résistances électriques accrochés à la paroi 12, et éventuellement des moyens mécaniques, non représentés, destinés à faciliter l'éclatement des bulles du type barrage.

Pour donner un ordre de grandeur, on peut prévoir que la hauteur h du compartiment d'affinage est de l'ordre de quelques mètres, par exemple 3 mètres pour la pression réduite de 0,3 atm. choisie.

Les figures 2 et 3 représentent le second mode de réalisation. La chambre de fusion 2, est globalement de même conception que celle représentée à la figure 1. La seule différence réside dans la façon dont on protège les parois de réfractaires de la chambre 2. Ici, on a immergé dans le bain de verre 7 une doublure en métal réfractaire constituée d'une paroi mince en molybdène épousant la forme de la cavité de la chambre de fusion et maintenue à une distance de un à quelques millimètres des parois des réfractaires, au moyen de cales appropriées et/ou en étant suspendue dans le bain de verre par les parois de réfractaires situées au-dessus du bain ou par la voûte.

Cette plaque 40 est percée d'orifices, d'abord dans sa zone horizontale venant doubler la sole 4, afin de pouvoir être traversée par les brûleurs 5, ainsi que dans toutes ses autres parois, avec une répartition homogène dans les orifices : ce perçage n'empêche donc pas le contact réfractaires/verre fondu, par contre il casse mécaniquement les mouvements de convection du verre à proximité des réfractaires, et ralentit ainsi leur usure. Les orifices 41 des parois de la doublure 40, à l'exception de celles doublant la sole sont de préférence cylindriques et de dimensions variables, ceux de la paroi côté sole doivent au moins comprendre des orifices 42 d'une taille suffisante pour laisser passer les brûleurs 5. La doublure 40 doit aussi être largement percée (43) dans sa paroi doublant la paroi transversale aval de la chambre, pour que le verre puisse être évacué par le canal 20a. il en est de même pour la zone 1' d'introduction des matières premières : il y a nécessairement une complémentarité dans les



ouvertures ménagées dans les parois en réfractaires et dans la doublure en molybdène.

Cette doublure en Mo (désignée sous le terme anglo-saxon de (« Mo lining ») est en elle-même une invention, particulièrement appropriée en association avec une chambre de fusion par brûleurs immergés, indépendamment de la façon dont peut s'opérer l'affinage ultérieur éventuel. (Il en est de même du refroidissement côté extérieur ou côté verre des réfractaires illustré à la figure précédente).

L'autre différence d'avec la figure 1 réside dans la façon dont le verre est soutiré de la chambre de fusion. Dans le cas de la figure 2, le verre est soutiré un peu plus « haut », avec un conduit d'amenée 20 se décomposant en une première partie horizontale 20(a), une seconde partie verticale 20(b) et une troisième partie horizontale 20(c) débouchant dans l'appareil du centrifugeur 21. Pour permettre la montée du verre dans le canal et d'alimenter ainsi le centrifugeur, il est nécessaire de mettre au moins la zone 20(b) du canal sous pression réduite modérée, par exemple sous 0,5 atmosphère. Une autre variante consiste à ce que le verre en fusion soit soutiré de la chambre de fusion en partie supérieure, par exemple à l'aide d'une gorge immergée comme cela est bien connu dans le domaine verrier.

La figure 3 se concentre sur la zone horizontale 20(c) du canal d'amenée du verre mousseux en fusion 20 soutiré de la chambre de fusion 2, qui alimente en verre le corps du centrifugeur 21. Celui-ci présente une partie supérieure 22 comprise entre la pièce 23 et la plaque métallique 24, et une partie inférieure 30 se situant sous la plaque métallique 24. La pièce 23 est creuse, c'est un cylindre muni de lumières permettant de réguler le débit, la perte de charge du verre entrant dans le centrifugeur 21. Le verre pénètre aussi dans la partie supérieure 22 où l'on établit un vide partiel de par exemple 0,1 bar ou atmosphère. Se pose la question de la jonction 25 entre la partie statique du canal 20 et la partie mise en rotation du corps 21.

Une première solution consiste à adopter un joint « dynamique ». Le verre mousseux sortant de la pièce creuse 23 va sous la force centrifuge tendre à « monter » dans la zone 26 et à sortir spontanément par l'espace laissé libre au niveau de la jonction 25 : c'est ainsi le verre lui-même, qui, éjecté en continu,

assure l'étanchéité. On peut prévoir de limiter, réguler le débit du verre éjecté en modulant l'espace entre l'ensemble mobile 21 et l'ensemble fixe 20.

Une autre solution consiste à disposer dans la jonction 25 un joint dit tournant de composition adaptée. Il peut notamment s'agir d'un joint tournant à anneau liquide, utilisant un liquide à très faible tension de vapeur du type huile silicone et dont le principe de fonctionnement est le même que celui des pompes à vide à anneau liquide : l'anneau liquide est centrifugé par la rotation et se met sous pression s'opposant à la dépression existant au sein du centrifugeur.

Le verre s'écoule ensuite par les orifices de la plaque 24 dans la zone 23 munie d'un tuyau de mise à l'air 27. Cette plaque, tout au moins pour les parties complètement immergées dans le verre, peut avantageusement être en molybdène. Le garnissage extérieure des parois internes du corps du centrifugeur peut être constitué de pièces réfractaires électrofondues 32 comportant un isolant thermique 31 incorporé de façon à ce que celui-ci ne soit pas écrasé par la force centrifuge. Est également prévue une encoche, rainure 28 faisant le tour de la paroi interne de la partie 30 (ou discontinue), qui permet de piéger toutes les particules solides de densité supérieure à celle du verre, du type inclusions de réfractaires. En effet, l'écoulement de bas en haut du verre dans le centrifugeur se fait de la façon suivante : la plaque 24 décompose le centrifugeur en deux parties, autorise une centrifugation du verre en couche mince réduisant la hauteur de l'appareil par rapport à celle qui serait nécessaire sans celle-ci et sans l'application d'une pression réduite. Une des conditions pour que le verre circule correctement de bas en haut est que la pression du verre correspondant à la distance entre les sommets des deux paraboles soit supérieur à la somme des pertes de charge et de l'écart entre la pression réduite de la partie 22 et la pression ambiante de la partie 23, ce qui est réalisable. Le verre s'écoulant à travers la plaque 24 va donc se plaquer en couche mince contre les parois internes de la partie 30, les particules solides plus denses que le verre sont alors projetées contre les parois et piégées dans les rainures 28 d'où elles ne peuvent plus ressortir. Les bulles par contre croissent et viennent par action centripète éclater vers l'intérieur du corps du centrifugeur. En final, on suture dans la partie la plus basse de la partie 30 le verre affiné par un canal dont la tête à une forme approximativement d'entonnoir 29. En condition standard de fonctionnement, il

n'est pas nécessaire de prévoir des moyens de réchauffage du verre, la vitesse de rotation peut être de l'ordre de 700 tours par minute et la hauteur h du centrifugeur de par exemple 1 à 3 mètres.

La figure 4 représente de façon très simplifiée une variante possible de l'affineur selon les figures 2 et 3, concentrée sur la zone de jonction 40 entre le canal d'amenée 20c à pression atmosphérique et le corps du centrifugeur 21 sous pression réduite : on y voit un piston 41 apte à régler la perte de charge et le débit d'entrée du verre à affiner dans le centrifugeur 21. On a interposé dans l'orifice d'écoulement 42 du canal 20c vers le centrifugeur une grille 43 en molybdène percée régulièrement d'orifices de préférence cylindriques, qui joue le rôle d'une filière d'alimentation pour le centrifugeur et qui divise le jet de verre en entrée en une multiplicité de petits filets de verre, représentés très schématiquement sous la référence 44 et de diamètre d'environ 1 à quelques millimètres par exemple. Cette grille 43 fait ainsi fonction de diviseur de jet, les bulles contenues dans chaque filet 44 sont éliminées plus vite que si elles étaient contenues dans une veine de verre de section beaucoup plus large. La combinaison de ces petits filets 44 avec l'utilisation d'une pression réduite permet de faire éclater les bulles dans le verre de façon extrêmement rapide. Les filets 44 dont les bulles ont été éliminées se retrouvent en bas du centrifugeur 21 sous forme de gouttelettes qui coalescent sur ses parois internes du fait de la force centrifuge.

L'utilisation d'un tel diviseur de jet présente aussi un intérêt dans le cas où l'affinage est effectué dans un affineur statique comme celui représenté à la figure 1.

Dans un cas comme dans l'autre (affineur statique ou centrifuge), on voit qu'on peut compacter de manière spectaculaire la taille des dispositifs de fusion/affinage disponibles actuellement. A noter en outre qu'il est avantageux que le vide partiel, aussi bien dans le cas de l'affineur statique que de l'affineur centrifuge, soit un vide d'azote, facilitant l'éclatement des bulles et moins dommageable pour les pièces métalliques comme la pièce 24 de l'affineur centrifuge. On a aussi intérêt à ajouter aux matières vitrifiables des agents d'aide à l'affinage dont le rôle a été décrit plus haut, notamment du coke à faible granulométrie, du sulfate, du nitrate, du fluor ou du chlore.

A noter par ailleurs que le molybdène éventuellement utilisé en chambre de fusion et/ou en compartiment d'affinage peut être constitué par du platine.

Il est important de souligner que, même si la combinaison d'une fusion par brûleurs immergés avec un affinage utilisant une mise sous pression partielle est  
5 extrêmement avantageuse, l'invention porte aussi sur ces deux aspects pris séparément. On peut ainsi avec avantage utiliser le mode de fusion par brûleurs immergés avec un affinage standard, et réciproquement utiliser un affinage avec mise sous pression réduite suivant une fusion par des moyens de chauffage conventionnels, tout en restant dans le cadre de l'invention, même si l'on n'obtient  
10 plus alors la synergie soulignée plus haut.

A noter également que l'on peut utiliser avantageusement le mode de fusion par brûleurs immergés sans plus avoir du tout recours à un affinage au sens habituel du terme. Cela peut être le cas dans le domaine du fibrage, où l'on peut envisager d'alimenter les machines de fibrage par centrifugation interne  
15 directement en verre mousseux obtenu par fusion par brûleurs immergés, la centrifugation imposée par cette technique de fibrage réalisant de facto l'affinage du verre. On peut aussi envisager de traiter directement le verre mousseux issu de la fusion, en vue de fabriquer du verre-mousse utilisé comme isolant dans le domaine du bâtiment par exemple.

20 On peut aussi appliquer ce mode de fusion pour recycler des produits composites verre/métal ou verre/plastique, comme mentionné plus haut, soit pour produire du verre utilisable, soit pour produire du calcin pour alimenter un four verrier traditionnel, (selon, notamment, la proportion de ces produits composite par rapport au reste des matières vitrifiables plus traditionnelles).

25

REVENDICATIONS

1. Procédé de fusion et d'affinage de matières vitrifiables, **caractérisé en ce que** tout ou partie de l'énergie thermique nécessaire à la fusion desdites matières vitrifiables est apportée par la combustion de combustible(s) avec au moins un gaz comburant, le(s)dit(s) combustible/gaz ou les produits gazeux issus de la combustion étant injectés sous le niveau de la masse des matières vitrifiables (7) **et en ce que** l'affinage des matières vitrifiables après fusion comprend au moins une étape de mise à une pression sous-atmosphérique.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le comburant est à base d'air, d'air enrichi en oxygène ou d'oxygène.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le combustible est hydrocarboné, du type fioul ou gaz naturel, et/ou est à base d'hydrogène.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les matières vitrifiables comprennent des matières premières et/ou du calcin et/ou des déchets vitrifiables et/ou des éléments combustibles, notamment des composites verre-plastique, des composites verre-métal, des matériaux organiques, du charbon.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce que** la fusion des matières vitrifiables s'effectue dans au moins une chambre de fusion (2) que l'on équipe de brûleurs (5) traversant ses parois latérales et/ou traversant la sole (4) et/ou suspendus à partir de la voûte (3) ou de superstructures de façon à ce que leurs combustions (6) ou gaz de combustion se développent dans la masse des matières vitrifiables en cours de fusion (7).
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce que** les combustions (6) créées par la combustion de combustible fossile avec le(s) gaz comburant(s) et/ou les gaz issus de ladite combustion assurent par convection le brassage des matières vitrifiables (7).
7. Procédé selon la revendication 5 ou la revendication 6, **caractérisé en ce qu'on** règle la hauteur de la masse des matières vitrifiables (7) dans la chambre de fusion (2) et la hauteur sur laquelle se développent les combustions (6)/gaz issus de la combustion pour que lesdits combustibles/gaz de combustion restent dans la masse desdites matières vitrifiables.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la fusion est précédée d'une étape de préchauffage des matières vitrifiables à au plus 900°C.

5 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'affinage est opéré sur les matières vitrifiables en fusion du type verre à l'état mousseux, présentant notamment une masse volumique d'environ 0,5 à 2 g/cm<sup>3</sup>, notamment 1 à 2 g/cm<sup>3</sup>.

10 10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** l'affinage est opéré sur des matières vitrifiables en fusion du type verre à l'état mousseux, présentant un taux de sulfate d'au plus 600 ppm en poids sous forme de SO<sub>3</sub>, et/ou une majorité de bulles d'au moins 200 µm de diamètre

15 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les matières vitrifiables contiennent des additifs d'aide à l'affinage, notamment des additifs réducteurs du type coke, de préférence de granulométrie moyenne inférieure à 200 µm, des sulfates, ou des additifs à base de fluor ou de chlore du type halogénure, ou de nitrates du type NaNO<sub>3</sub>.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** introduit tout ou partie des matières vitrifiables dans la chambre de fusion (2) sous le niveau de la masse des matières vitrifiables en cours de fusion.

20 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'affinage s'opère sous pression réduite dans une atmosphère d'air, d'air enrichi en gaz inerte du type azote, ou à base de gaz inerte du type azote..

25 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la pression sous-atmosphérique dans laquelle s'opère au moins une partie de l'affinage est inférieure ou égale à 0,5 atm., notamment de l'ordre de 0,3 atm. à 0,01 atm.

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la fusion et/ou l'affinage s'opèrent à au plus 1400°C, notamment au plus 1380 ou 1350°C.

30 16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'affinage est opéré dans au moins un compartiment statique (9) situé en aval de la chambre de fusion (2) et dont au moins une zone (14) est mise sous pression sous-atmosphérique.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce que** l'affinage est opéré dans au moins un compartiment (21) situé en aval de la chambre de fusion (2) et susceptible d'être mis en rotation pour assurer un affinage par centrifugation, avec au moins une zone (22) dudit compartiment, notamment la plus amont, mise sous pression sous-atmosphérique.

18. Dispositif de fusion et d'affinage de matières vitrifiables, notamment destiné à mettre en oeuvre le procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte :

- ➔ au moins une chambre de fusion (2) équipée de brûleurs (5) alimentés en combustible(s) et en comburant(s) du type air ou oxygène, lesdits brûleurs étant disposés de façon à injecter lesdits combustibles/gaz ou gaz issus de leur combustion sous le niveau de la masse (7) des matières vitrifiables introduites dans ladite chambre de fusion,
- ➔ au moins un compartiment d'affinage (9, 21) en aval de la chambre de fusion (2) et comprenant au moins une zone à pression sous-atmosphérique.

19. Dispositif selon la revendication 18, **caractérisé en ce que** la chambre de fusion (2) est équipée d'au moins un moyen d'introduction de matières vitrifiables sous le niveau de la masse des matières vitrifiables en cours de fusion, notamment au moins deux, de préférence sous la forme d'ouverture(s) associé(s) à un moyen d'amenée du type vis sans fin.

20. Dispositif selon la revendication 18 ou la revendication 19, **caractérisé en ce que** les parois de la chambre de fusion (2), notamment celles destinées à être en contact avec la masse des matières vitrifiables en cours de fusion, sont à base de matériaux réfractaires associés à un système de refroidissement par fluide du type eau.

21. Dispositif selon l'une des revendications 18 à 20, **caractérisé en ce que** les parois de la chambre de fusion (2), notamment celles destinées à être en contact avec la masse des matières vitrifiables en cours de fusion, sont à base de matériaux réfractaires doublés d'un garnissage de métal du type molybdène.

22. Dispositif selon la revendication 21, **caractérisé en ce que** ledit garnissage est maintenu à distance des parois constituées par les matériaux réfractaires.

23. Dispositif selon la revendication 21 ou 22, **caractérisé en ce que** ledit garnissage constitue une surface de contact avec les matières en fusion qui est continue ou percée d'orifices.

24. Dispositif selon l'une des revendications 18 à 23, **caractérisé en ce qu'au** moins une partie des brûleurs (5) de la chambre de fusion (2) est conçu de façon à pouvoir aussi injecter dans la masse des matières vitrifiables un fluide ne participant pas à la combustion, en substitution au comburant et/ou au combustible, notamment un gaz inerte du type N<sub>2</sub> et/ou un fluide de refroidissement du type eau.

25. Dispositif selon l'une des revendications 18 à 24, **caractérisé en ce que** le compartiment d'affinage (9) est statique, en élévation **et en ce qu'il** comporte une cloison interne (13) sensiblement verticale délimitant avec les parois dudit compartiment au moins deux canaux, dont successivement un premier canal (14) imposant aux matières vitrifiables en fusion un trajet ascendant et un second canal (15) imposant auxdites matières vitrifiables en fusion un trajet descendant.

26. Dispositif selon la revendication 25, **caractérisé en ce que** le premier canal (14) est au moins en partie mis sous pression sous-atmosphérique.

27. Dispositif selon la revendication 25 ou 26, **caractérisé en ce qu'il** est équipé de moyen(s) de réglage/régulation de la perte de charge des matières vitrifiables en fusion à l'entrée du compartiment d'affinage (9, 21).

28. Dispositif selon l'une des revendications 18 à 24, **caractérisé en ce que** le compartiment d'affinage est statique en élévation et en ce qu'il comprend des moyens d'introduction des matières en fusion à affiner en partie supérieure et des moyens d'évacuation des matières affinées en partie inférieure, lesdites matières suivant globalement un trajet principalement vertical descendant dans ledit compartiment.

29. Dispositif selon l'une des revendications 18 à 24, **caractérisé en ce que** le compartiment d'affinage comporte au moins un appareil (21) susceptible d'être mis en rotation pour assurer l'affinage par centrifugation, les parois internes dudit appareil délimitant sensiblement la forme d'un cylindre creux, vertical dans sa partie médiane.



30. Dispositif selon la revendications 28, **caractérisé en ce que** ledit appareil comporte une zone supérieure (22) à pression sous-atmosphérique et une zone inférieure (30) à pression ambiante, séparées l'une de l'autre par un ou plusieurs moyens mécaniques du type plaque métallique percée d'orifice(s) (24).

5 31. Dispositif selon l'une des revendications 29 ou 30, **caractérisé en ce que** ledit appareil (21) est alimenté en partie supérieure en matières vitrifiables en fusion par un moyen d'amenée statique du type canal d'écoulement (20), avec des moyens d'étanchéité entre ledit moyen d'amenée statique (20) et ledit appareil (21) du type joint « dynamique » ou joint tournant.

10 32. Dispositif selon l'une des revendications 29 à 31, **caractérisé en ce que** l'appareil est muni de moyen(s) de piégeage de particules solides, notamment localisés dans sa zone inférieure (23) et sous forme d'encoches/de rainures (28) pratiquées dans ses parois internes.

15 33. Dispositif selon l'une des revendications 29 à 32 **caractérisé en ce que** la vitesse de rotation de l'appareil (21) est comprise entre 100 et 1500 tours/min.

20 34. Dispositif selon l'une des revendications 29 à 33 **caractérisé en ce que** l'appareil (21) est muni de moyens mécaniques fixes ou suivant sa rotation et aptes à cisailer la mousse et à l'entraîner vers la zone inférieure (23) de l'appareil, notamment sous forme de déflecteurs percés, d'aillettes disposés dans la zone supérieure (22) dudit appareil.

## REVENDICATIONS MODIFIEES

[reçues par le Bureau International le 12 mai 1999 (12.05.99);  
revendication 35 ajoutée; autres revendications inchangées (1 page)]

30. Dispositif selon la revendications 28, **caractérisé en ce que** ledit appareil comporte une zone supérieure (22) à pression sous-atmosphérique et une zone inférieure (30) à pression ambiante, séparées l'une de l'autre par un ou plusieurs moyens mécaniques du type plaque métallique percée d'orifice(s) (24).

31. Dispositif selon l'une des revendications 29 ou 30, **caractérisé en ce que** ledit appareil (21) est alimenté en partie supérieure en matières vitrifiables en fusion par un moyen d'amenée statique du type canal d'écoulement (20), avec des moyens d'étanchéité entre ledit moyen d'amenée statique (20) et ledit appareil (21) du type joint " dynamique " ou joint tournant.

32. Dispositif selon l'une des revendications 29 à 31, **caractérisé en ce que** l'appareil est muni de moyen(s) de piégeage de particules solides, notamment localisés dans sa zone inférieure (23) et sous forme d'encoches/de rainures (28) pratiquées dans ses parois internes.

33. Dispositif selon l'une des revendications 29 à 32 **caractérisé en ce que** la vitesse de rotation de l'appareil (21) est comprise entre 100 et 1500 tours/min.

34. Dispositif selon l'une des revendications 29 à 33 **caractérisé en ce que** l'appareil (21) est muni de moyens mécaniques fixes ou suivant sa rotation et aptes à cisailer la mousse et à l'entraîner vers la zone inférieure (23) de l'appareil, notamment sous forme de déflecteurs percés, d'aillettes disposés dans la zone supérieure (22) dudit appareil.

35. Procédé de fusion de matières vitrifiables, **caractérisé en ce qu'une** partie de l'énergie thermique nécessaire à la fusion desdites matières vitrifiables est apportée par la combustion de combustible(s) avec au moins un gaz comburant, le(s) dit(s) combustible/gaz ou les produits gazeux issus de la combustion étant injectés sous le niveau de la masse des matières vitrifiables (7).

**Déclaration selon l'article 19.1**

La revendication **35** ajoutée concernant seulement le procédé de fusion des matières vitrifiables est supportée par la description initiale, notamment :

- en page 2, lignes 21-28
- en page 26, lignes 3-5 et 11-13

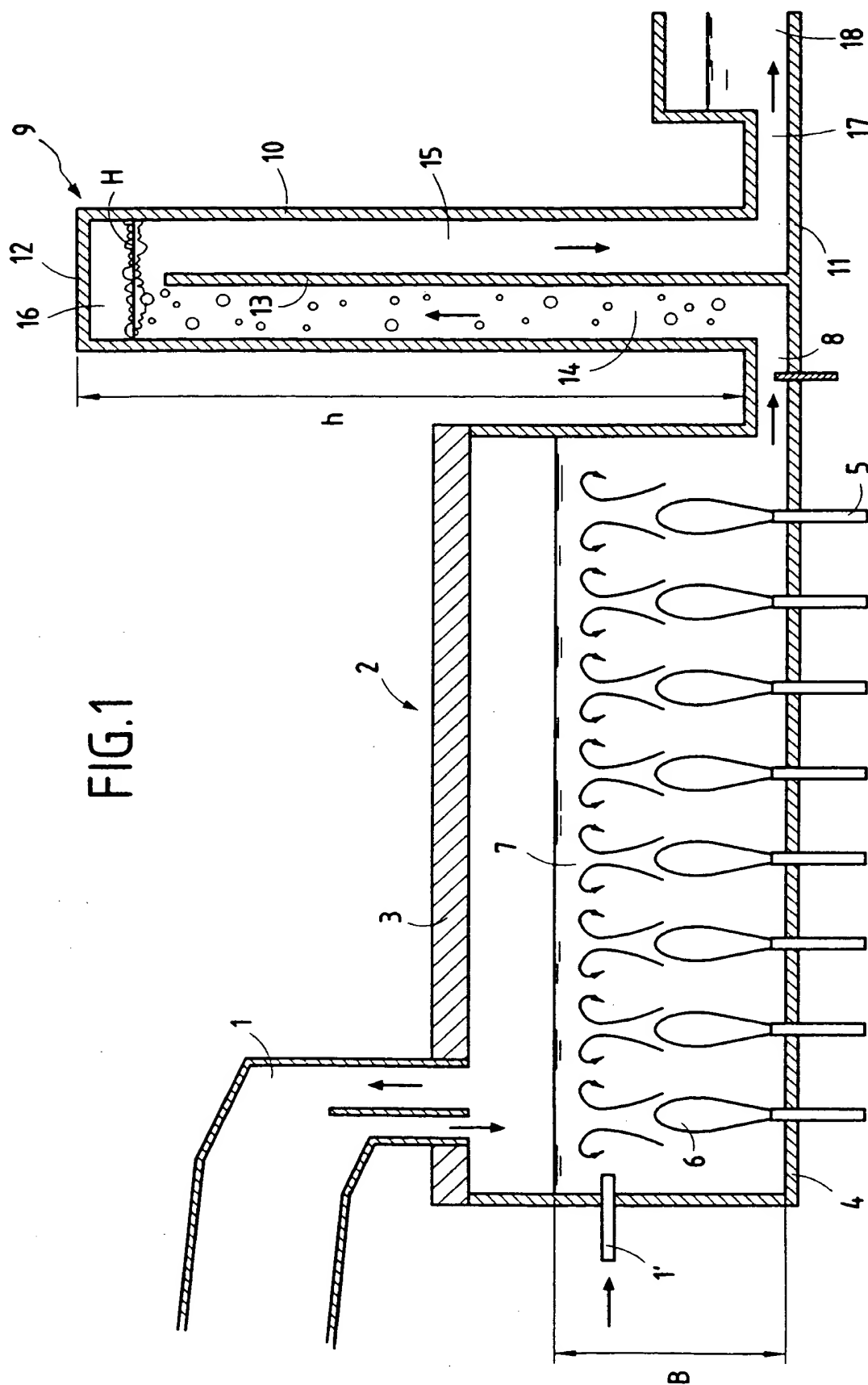
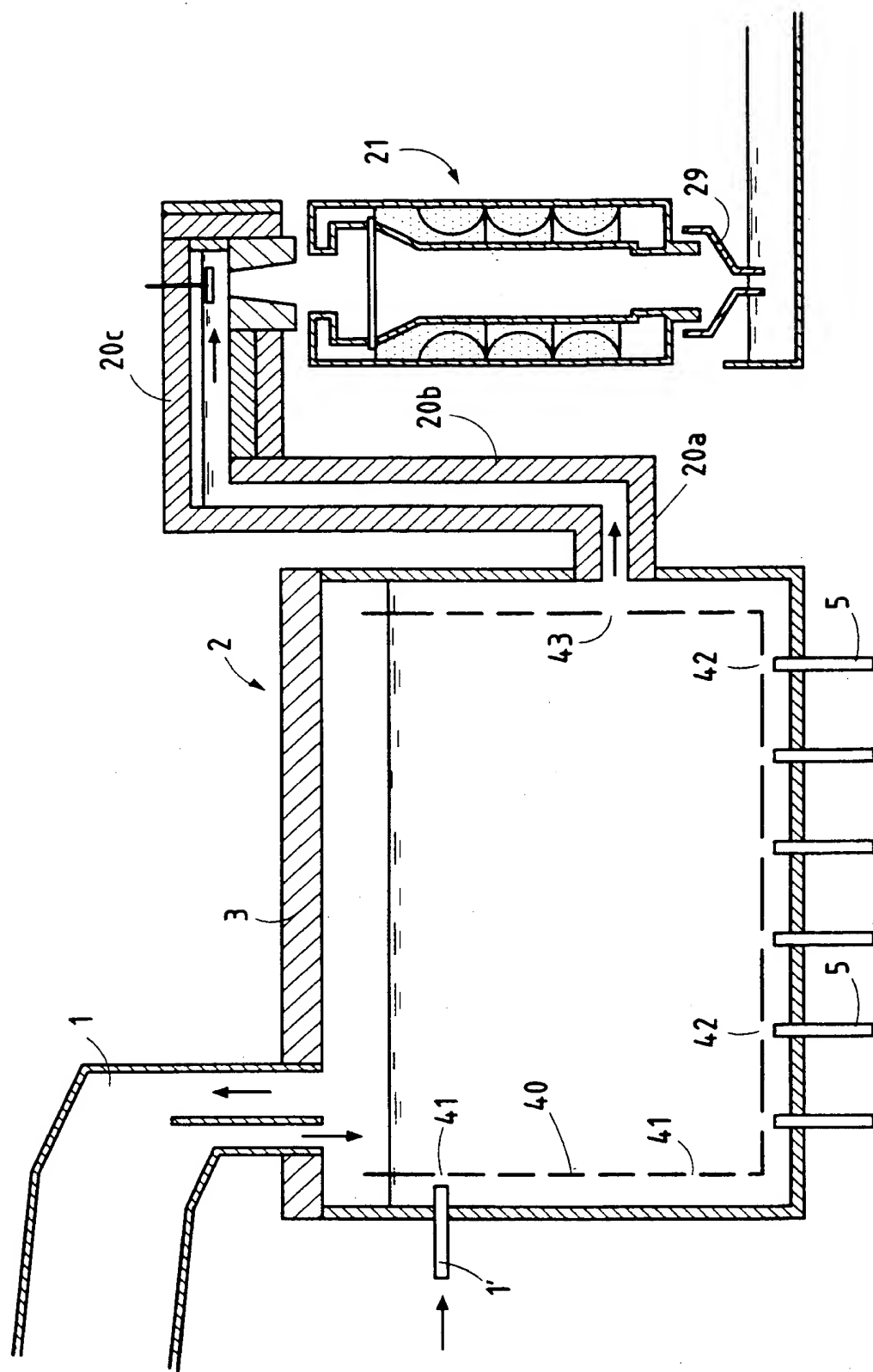


FIG. 1

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

**FIG. 2**

**FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLÉ 26)**

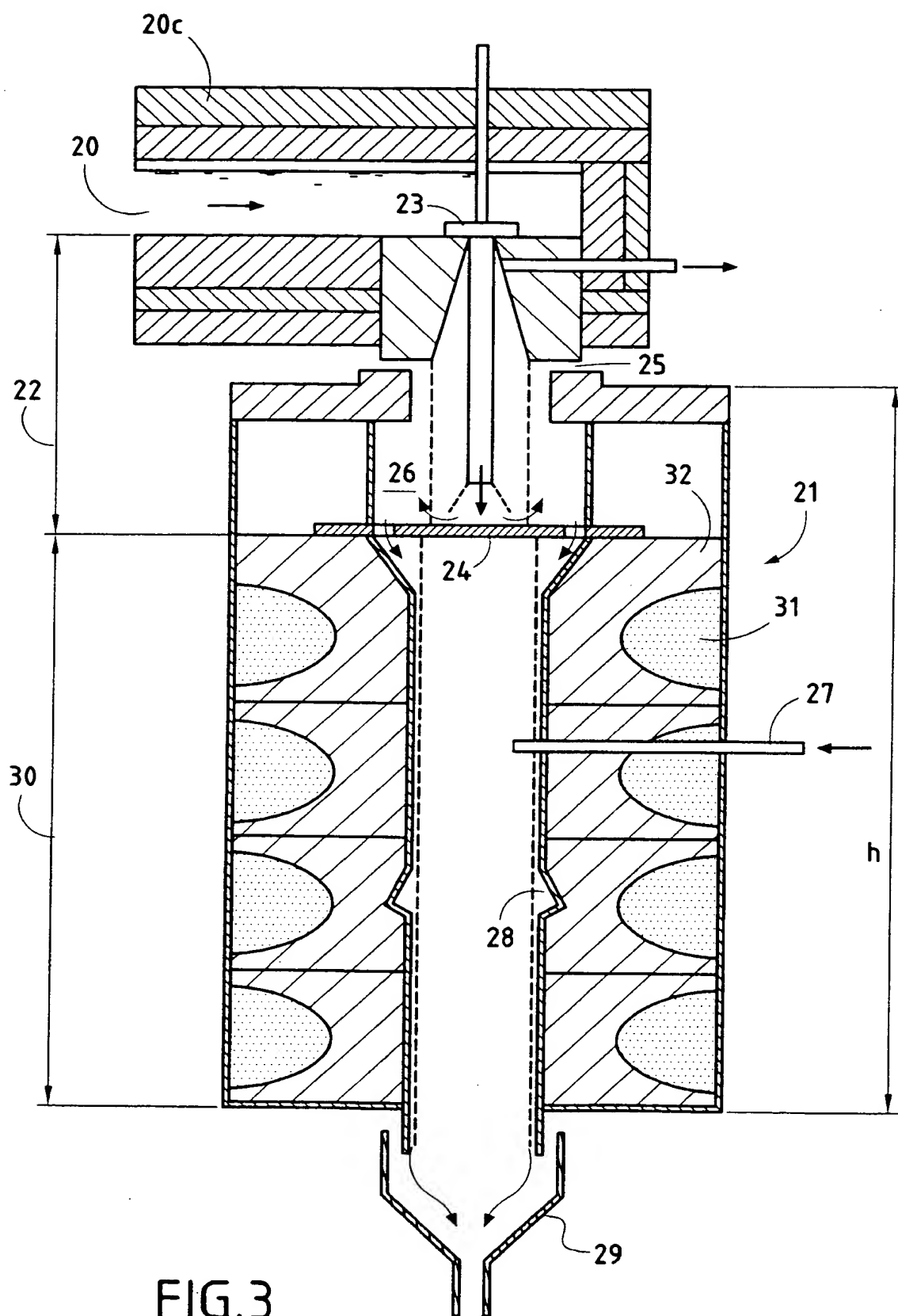


FIG.3

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

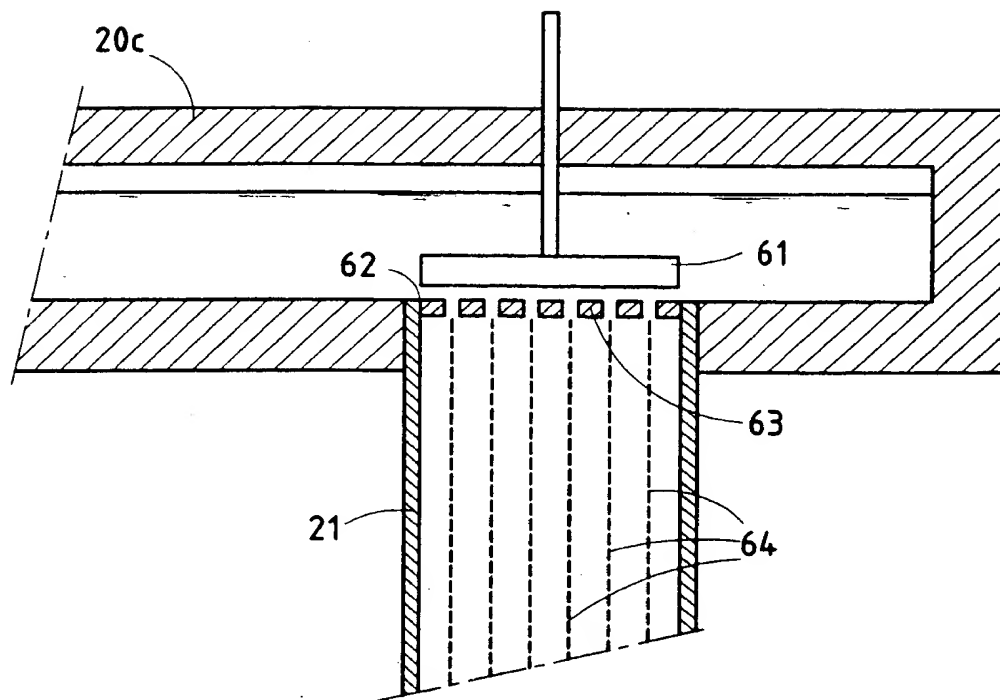


FIG. 4

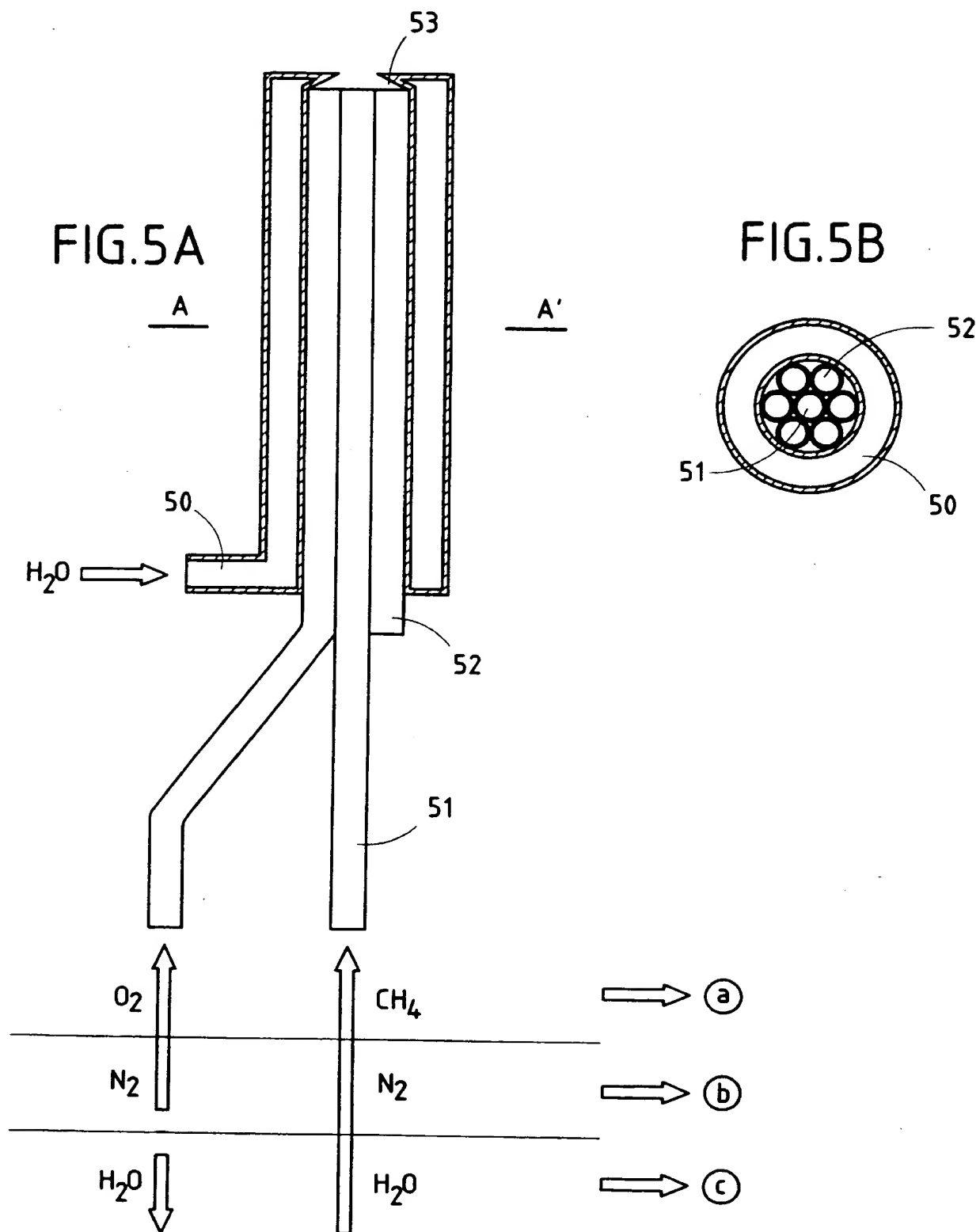


FIG.5

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/00027

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C03B5/225 C03B5/235 C03B5/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C03B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages       | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| A        | EP 0 775 671 A (ASAHI GLASS CO. LTD.)<br>28 May 1997<br>cited in the application<br>---  | 1, 18                 |
| A        | US 4 919 697 A (G.A.PECORARO ET AL.)<br>24 April 1990<br>cited in the application<br>--- | 1, 18                 |
| A        | US 3 519 412 A (J.-T.OLINK) 7 July 1970<br>---   | 1, 18                 |
| A        | US 3 260 587 A (H.R.DOLF ET AL.)<br>12 July 1966<br>cited in the application<br>---      | 1, 18                 |
| A        | US 3 764 287 A (G.D.BROCIOUS)<br>9 October 1973<br>---                                   | 1, 18                 |
|          | -/--   |                       |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 April 1999

Date of mailing of the international search report

20/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stroud, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 99/00027

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | DD 160 186 A (VEB K BEHÄLTER U.<br>VERPACKUNGSGLAS) 11 May 1983<br>-----           | 1, 18                 |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter. Application No

PCT/FR 99/00027

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)   | Publication<br>date  |
|---|---------------------|--|--|
| EP 0775671 A                              | 28-05-1997          | JP 9142851 A<br>JP 9156932 A<br>US 5849058 A   | 03-06-1997<br>17-06-1997<br>15-12-1998   |
| US 4919697 A                              | 24-04-1990          | NONE   |  |
| US 3519412 A                              | 07-07-1970          | AT 290751 B<br>BE 696695 A<br>CH 461039 A<br>DE 1696011 A<br>ES 339308 A<br>ES 350517 A<br>FR 1485634 A<br>GB 1134850 A<br>NL 6705216 A<br>SE 311726 B | 15-05-1971<br>06-10-1967<br><br>21-10-1971<br>16-07-1968<br>16-05-1969<br>11-10-1967<br><br>20-10-1967<br>23-06-1969 |
| US 3260587 A                              | 12-07-1966          | BE 647182 A<br>DE 1233983 B<br>FR 1402945 A<br>GB 1028481 A<br>GB 1028482 A<br>US 3248205 A  | 27-10-1964<br><br>27-10-1965<br><br><br>26-04-1966   |
| US 3764287 A                              | 09-10-1973          | NONE   |  |
| DD 160186 A                               | 11-05-1983          | NONE   |  |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 99/00027

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C03B5/225 C03B5/235 C03B5/20

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C03B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| A           | EP 0 775 671 A (ASAHI GLASS CO. LTD.)<br>28 mai 1997<br>cité dans la demande<br>---            | 1,18                          |
| A           | US 4 919 697 A (G.A.PECORARO ET AL.)<br>24 avril 1990<br>cité dans la demande<br>---           | 1,18                          |
| A           | US 3 519 412 A (J.-T.OLINK) 7 juillet 1970<br>---  | 1,18                          |
| A           | US 3 260 587 A (H.R.DOLF ET AL.)<br>12 juillet 1966<br>cité dans la demande<br>---             | 1,18                          |
| A           | US 3 764 287 A (G.D.BROCIOUS)<br>9 octobre 1973<br>---   | 1,18                          |
|             | ---<br>-/-   |                               |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 avril 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/04/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Stroud, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 99/00027

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| A         | DD 160 186 A (VEB K BEHÄLTER U.<br>VERPACKUNGSGLAS) 11 mai 1983<br>-----                       | 1, 18                         |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem: Internationale No

PCT/FR 99/00027

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)  | Date de<br>publication   |
|---|------------------------|--|--|
| EP 0775671 A                                    | 28-05-1997             | JP 9142851 A<br>JP 9156932 A<br>US 5849058 A   | 03-06-1997<br>17-06-1997<br>15-12-1998   |
| US 4919697 A                                    | 24-04-1990             | AUCUN  |  |
| US 3519412 A                                    | 07-07-1970             | AT 290751 B<br>BE 696695 A<br>CH 461039 A<br>DE 1696011 A<br>ES 339308 A<br>ES 350517 A<br>FR 1485634 A<br>GB 1134850 A<br>NL 6705216 A<br>SE 311726 B | 15-05-1971<br>06-10-1967<br><br>21-10-1971<br>16-07-1968<br>16-05-1969<br>11-10-1967<br><br>20-10-1967<br>23-06-1969 |
| US 3260587 A                                    | 12-07-1966             | BE 647182 A<br>DE 1233983 B<br>FR 1402945 A<br>GB 1028481 A<br>GB 1028482 A<br>US 3248205 A  | 27-10-1964<br><br>27-10-1965<br><br>26-04-1966   |
| US 3764287 A                                    | 09-10-1973             | AUCUN  |  |
| DD 160186 A                                     | 11-05-1983             | AUCUN  |  |